マテリアル先端リサーチインフラ利用報告書
ARIM User's Report

【Release：2025.07.24】　【Update：2025.07.23】

課題データ / Project Data

課題番号 Project Issue Number	22MS1063
利用課題名 Title	ポルフィリンを主骨格とするDAタイプCOFの光誘起時間分解ESR研究
利用した実施機関 Support Institute	自然科学研究機構 分子科学研究所 / IMS
機関外・機関内の利用 External or Internal Use	外部利用/External Use
ARIM半導体基盤PF 関連課題 Related to ARIM-SETI	指定なし / No Designation
横断技術領域 Cross-Technology Area	物質・材料合成プロセス/Molecule & Material Synthesis
重要技術領域 Important Technology Area	マテリアルの高度循環のための技術/Advanced materials recycling technologies
キーワード Keywords	COF, 共有結合性有機構造体, 電子スピン共鳴, 時間分解ESR測定

利用者と利用形態 / User and Support Type

利用者名（課題申請者） User Name (Project Applicant)	JIANG Donglin
所属名 Affiliation	Department of Chemistry, Faculty of Science, National University of Singapore
共同利用者氏名 Names of Collaborators Excluding Supporters in the Hub and Spoke Institutes	
ARIM実施機関支援担当者 Names of Supporters in the Hub and Spoke Institutes	中村 敏和,浅田 瑞枝
利用形態 Support Type	機器利用/Equipment Utilization

利用した主な設備 / Equipment Used in This Project

利用した主な設備 Equipment ID & Name	MS-214：電子スピン共鳴（E680）

報告書データ / Report

概要（目的・用途・実施内容） Abstract (Aim, Use Applications and Contents)	共有結合性有機骨格構造(COF)を利用した2次元COF(2D-COF)は，二次元高分子が積層した多孔性物質であり，触媒や光機能を持つことで着目されている．構成ユニットにより，COF構造・孔サイズの制御が容易であり，それに付随して機能を制御できることが最大の特徴である．近年，COF構造を利用してドナー・アクセプター系を構成ユニットとした有機太陽電池開発が精力的に行われている．現在までに，様々な2D-COFで光伝導性が見いだされ，そのメカニズムとして，高効率な光誘起電子移動が示唆されている．一方で，その実験的証拠および光伝導メカニズムについては明らかにされていない．最近，ポルフィリン/金属ポルフィリンをドナー，アクセプタとしてベンゾチアジアゾール，DPP，イソインジゴをアクセプターとする新規なCOFが申請者であるシンガポール大Jiangグループにより開発された．本課題では，分子科学研究所機器センターにおいて時間分解ESR測定を行い，これら新規なCOFの光緩和過程と低温電子状態を理解することを目的とした．一連の誘導体に対してESR測定を行ったが，光誘起励起三重項に由来するESR信号や，電荷分離状態による二重項状態に由来するESR信号を得ることは出来なかった．DAペアーの再検討，試料の純度向上，励起波長領域の検討が課題となった．
実験 Experimental	試料は申請者グループであるシンガポール大で作成した．光誘起時間分解ESR測定は，分子研機器センター保有のBruker E680分光器（MS-214）を使用し分子研グループが行った．光誘起には分子研機器センター保有のSpectra-Physics製品Ｎd:ＹＡＧレーザーＬＡＢ-１７０-５０-ＴＨＧＢＵ-ＷおよびＯＰＯレーザーprimoScan/ULD-240UVS1-Wを用いた．光源は532nm/30Hz，ESR窓手前で約1.mJを照射した．レーザー照射のトリガー後X-band (9.5GHz)において時間分解測定を行った．マイクロ波パワーは1.6mW（RT）を印加した．低温では飽和が起こるために，0.4mW（80-150K），0.1mW（10K）にパワーを落として測定を行った．
結果と考察 Results and Discussion	X-band ESRにより，上記のポルフィリンを主骨格とするDAタイプCOFのESR強度を時間分解で観測を行った．ESR強度はスピンキャリア数に比例するので,キャリア生成の時間依存性が理解出来る．また，ESRスペクトルは光誘起で生じた三重項スピンや電荷分離キャリアの起源を反映しており，スピンの起源やダイナミックスに迫ることが出来る．詳細なESR信号の時間発展ならびにESRスペクトルの温度依存性を計測することにより，光誘起三重項状態や電荷分離状態での電子-ホールの束縛・解離過程や電子状態変化，ならびに次元性に関して言及することが可能となる．一連の誘導体に対して測定を行ったが，光誘起励起三重項に由来するESR信号や，電荷分離状態による二重項状態に由来するESR信号を得ることは出来なかった．かすかに得られた信号も不純物に由来する常磁性スピンによるものと思われ解析には及ばなかった．このことから，この系では項間交差の確率が少なく，励起一重項状態から，そのまま基底状態に失活する確率が圧倒的に多いと考えられる．DAペアーの再検討，試料の純度向上，励起波長領域の検討が課題となった．
図・表・数式 Figures, Tables and Equations	
その他・特記事項（参考文献・謝辞等） Remarks(References and Acknowledgements)	

成果発表・成果利用 / Publication and Patents

DOI（論文・プロシーディング） DOI (Publication and Proceedings)	
口頭発表、ポスター発表および、その他の論文 Oral Presentations etc.	

特許出願件数 Number of Patent Applications	0件
特許登録件数 Number of Registered Patents	0件